

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-512068

(P2000-512068A)

(43) 公表日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/04
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/04
8/10

テーマコード (参考)

X

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平10-501009
(86) (22) 出願日 平成9年6月4日 (1997.6.4)
(85) 翻訳文提出日 平成10年12月4日 (1998.12.4)
(86) 国際出願番号 PCT/CA97/00396
(87) 国際公開番号 WO97/48142
(87) 国際公開日 平成9年12月18日 (1997.12.18)
(31) 優先権主張番号 08/659, 921
(32) 優先日 平成8年6月7日 (1996.6.7)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, GB, JP, US

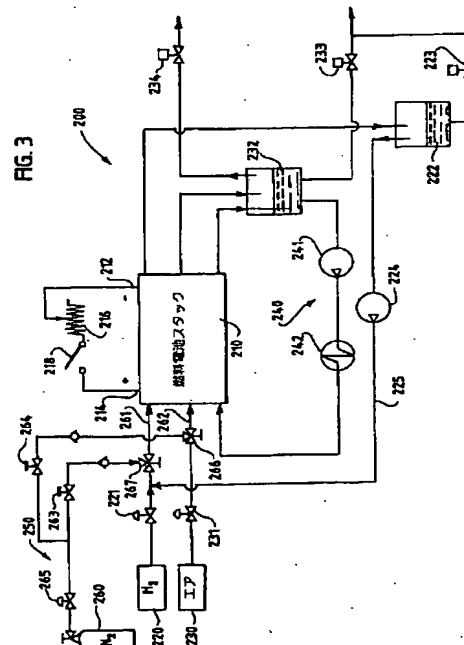
(71) 出願人 バラード パワー システムズ インコーポレイティド
カナダ国, プリティッシュ コロンビア
ブイ5ジェイ 5ジェイ9, パーナビイ,
グレンリオン パークウェイ 9000
(72) 発明者 フレッチャー, ニコラス ジェイ.
カナダ国, プリティッシュ コロンビア
ブイ6アール 1エー5, バンクーバー,
ポイント グレー ロード 3464
(72) 発明者 ボウム, ガスタフ アー.
ドイツ連邦共和国, デー-88662 ウーバー
リンゲン, ツァー フォレル 34
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水の凝固温度より低い温度での燃料電池電力発生装置の作動開始方法及び装置

(57) 【要約】

外部電気回路に電流を供給するための電気化学的な燃料電池堆積体を有する電力発生装置を開始及び作動するための方法及び装置が提供される。堆積体は、正極と負極とそれらの間に挿入された水透過性イオン交換膜とを備えた膜電極組立品を有する少なくとも一つの燃料電池を具備する。燃料の流れ及びオキシダントの流れはそれぞれ燃料電池まで流れることが可能である。膜電極組立品の少なくとも一部の温度は水の凝固温度よりも低い。燃料電池堆積体から外部電気回路への電流供給は、膜電極組立品の温度が水の凝固温度を超過するように開始される。



【特許請求の範囲】

1. 外部電気回路に対して電流を供給するために前記外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体を有する電力発生装置の作動開始方法であって、前記堆積体が少なくとも一つの燃料電池を具備し、前記少なくとも一つの燃料電池が、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に挿入された水透過性イオン交換膜とを有する膜電極組立品を具備し、前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が水の凝固温度より低く、前記装置が燃料反応体の流れとオキシダント反応体の流れとを有し、それぞれの反応体の流れは前記燃料電池堆積体まで流れることが可能であり、

前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が水の凝固温度を超過するように前記燃料電池堆積体から前記外部電気回路に電流を供給する工程を含む方法。

2. 前記外部電気回路に電流を供給する工程に前記外部電気回路の抵抗を減少させることが含まれる請求項1に記載の方法。

3. 前記外部電気回路に電流を供給する工程に前記反応体の流れの少なくとも一方の流れの割合を増加することが含まれる請求項2に記載の方法。

4. 前記外部電気回路が、前記燃料電池堆積体の少なくとも一部を加熱する電気的な加熱手段を具備する請求項1に記載の方法。

5. 前記電気的な加熱手段が抵抗器である請求項4に記載の方法。

6. 前記電気的な加熱手段が導電性材料により形成された少なくとも一つの管を具備し、前記少なくとも一つの管が、前記装置内の反応体の流れの一方を流す請求項4に記載の方法。

7. 電流がバッテリーから前記電気的な加熱手段に対して供給される請求項4に記載の方法。

8. 前記装置が、前記燃料電池堆積体と熱接触して流れ得る冷媒流動体の流れを有する請求項1に記載の方法。

9. 前記外部電気回路が前記冷媒流動体の流れを加熱する電気的な加熱手段を有する請求項8に記載の方法。

10. 前記電気的な加熱手段が抵抗器である請求項9に記載の方法。

11. 前記電氣的な加熱手段が導電性材料により形成された少なくとも一つの管を具備し、前記少なくとも一つの管が、前記装置内の冷媒流動体の流れを流す請求項9に記載の方法。

12. 電流がバッテリーから前記電氣的な加熱手段に対して供給される請求項11に記載の方法。

13. 前記燃料電池堆積体が、水を含む冷媒の流れを流すための少なくとも一つの通路を具備し、前記少なくとも一つの通路が、前記少なくとも一つの通路内で凝固して膨張した水を収容するために付設された迎合手段を有する請求項1に記載の方法。

14. 前記外部電気回路の抵抗は、前記少なくとも一つの燃料電池の電圧が順次予め定められた値を超過すると割合を増して減少される請求項1に記載の方法。

15. 外部電気回路に対して電流を供給するために前記外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体を具備する電力発生装置の作動の停止及び開始方法であって、前記堆積体が少なくとも一つの燃料電池を有し、前記少なくとも一つの燃料電池が、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に挿入された水透過性イオン交換膜とを備えた膜電極組立品を有し、前記装置が燃料反応体の流れとオキシダント反応体の流れとを有し、それぞれの反応体の流れは前記燃料電池堆積体まで流れることが可能であり、

(a) 前記燃料電池堆積体から前記外部電気回路への電流供給を遮断する工程と、

(b) 前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度を水の凝固温度より下まで低下させる工程と、

(c) 前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が水の凝固温度よりも低い前記燃料電池堆積体から前記外部電気回路に対して、前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が水の凝固温度を超過するように電流供給を開始する工程と、

(d) 前記工程(a)から(c)を繰り返す工程とを含む方法。

16. 前記工程(a)に前記外部電気回路の抵抗を増加させることが含まれる

請求項15に記載の方法。

17. 前記工程(a)に前記外部電気回路の接続を分離することが含まれる請求項15に記載の方法。

18. 前記工程(a)に前記反応体の流れの少なくとも一方の流れの割合を減少させることが含まれる請求項2に記載の方法。

19. 前記燃料電池堆積体が、燃料反応体の流れの入口と、燃料反応体の流れの出口と、前記燃料反応体の流れの入口と前記燃料反応体の流れの出口とを連通した燃料反応体の流れの通路と、オキシダント反応体の流れの入口と、オキシダント反応体の流れの出口と、前記オキシダント反応体の流れの入口と前記オキシダント反応体の流れの出口とを連通したオキシダント反応体の流れの通路とを具備し、

前記反応体の流れの通路の少なくとも一つから水をバージする工程を前記工程(a)と前記工程(b)との間に含む請求項15に記載の方法。

20. 前記反応体の流れの通路の少なくとも一つを通じてガスの流れを循環させることにより水は前記反応体の流れの通路の少なく

とも一つからバージされる請求項19に記載の方法。

21. 前記燃料電池堆積体が、水を含む冷媒の流れを流すための通路を具備し、

前記冷媒の流れの通路から水をバージする工程を前記工程(a)と前記工程(b)との間に含む請求項15に記載の方法。

22. 前記冷媒の流れの通路を通じてガスの流れを循環させることにより水が前記冷媒の流れの通路からバージされる請求項21に記載の方法。

23. 外部電気回路に電流を供給するために前記外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体を具備し、前記堆積体が少なくとも一つの燃料電池を有し、前記少なくとも一つの燃料電池が、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に挿入された水透過性イオン交換膜とを備えた膜電極組立品を有し、前記堆積体が水を含む冷媒の流れを流すための少なくとも一つの通路を有し、前記少なくとも一つの通路内には、前記少なくとも一つの通路内の凝固して膨張する水を収容するた

めの迎合膨張装置が配置され、更に

燃料反応体の流れとオキシダント反応体の流れとを具備し、それぞれの反応体の流れは前記燃料電池堆積体まで流れることが可能である、耐凝固燃料電池電力発生装置。

24. 前記堆積体が、

燃料反応体の流れの入口と、燃料反応体の流れの出口と、前記燃料反応体の流れの入口と前記燃料反応体の流れの出口とを連通した燃料反応体の流れの通路と、オキシダント反応体の流れの入口と、オキシダント反応体の流れの出口と、前記オキシダント反応体の流れの入口と前記オキシダント反応体の流れの出口とを連通したオキシダント反応体の流れの通路とを具備し、前記装置が、

前記反応体の流れの通路の少なくとも一つから水をパージするた

めの水パージ手段を具備する請求項23に記載の装置。

25. 前記水パージ手段が、前記反応体の流れの通路の少なくとも一つを通じてガスの流れを循環させるための圧縮された装置を具備する請求項24に記載の装置。

26. 外部電気回路に電流を供給するために前記外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体を具備し、前記堆積体が少なくとも一つの燃料電池を具備し、前記少なくとも一つの燃料電池が、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に挿入された水透過性イオン交換膜とを備えた膜電極組立品を有し、更に

前記燃料電池堆積体に流動体の流れを流すために導電性材料から形成された少なくとも一つの管を具備し、前記外部電気回路が前記管を有する、耐久凝固燃料電池電力発生装置。

27. 前記流動体の流れが冷媒の流れである請求項26に記載の装置。

28. 前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が -11°C である請求項1に記載の方法。

29. 前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が -19°C である請求項1に記載の方法。

30. 前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が -23°C である請求項1に

記載の方法。

31. 前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が -11°C まで低下せしめられる請求項15に記載の方法。

32. 前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が -19°C まで低下せしめられる請求項15に記載の方法。

33. 前記膜電極組立品の少なくとも一部の温度が -23°C まで低下せしめられる請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

水の凝固温度より低い温度での燃料電池電力発生装置の作動開始方法及び装置
技術分野

本発明は、電気化学燃料電池に関し、特に、コアの温度が水の凝固温度よりも低い燃料電池堆積体を有する電力発生装置の作動開始方法及び装置に関する。

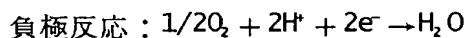
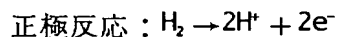
背景技術

電気化学燃料電池は、燃料及びオキシダントを電気反応生成物に変換する。固体ポリマー電気化学燃料電池は、一般に、例えばカーボンファイバ紙又はカーボンクロスのような多孔性導電性シート材料層を典型的には有する二つの電極間に配置されたイオン交換膜又は固体ポリマー電解質を有する膜電極組立品（“MEA”）を使用する。MEAは、所望の電気化学反応を引き起こすために、それぞれの膜／電極界面に典型的には微細に細分化された白金の型式の触媒層を含む。作動中、外部回路を通じて電極間で電子を案内するために回路を形成するために、電極は電氣的に接続される。

正極において、燃料の流れは多孔性正極基体を通じて移動し、正極電気触媒層で酸化される。負極において、オキシダントの流れは、多孔性負極基体を通じて移動し、反応生成物を形成するために負極電気触媒層で還元される。

燃料として水素を使用すると共にオキシダントとして酸素含有空気（又は実質純酸素）を使用する燃料電池において、正極での触媒反応は、燃料供給部から水素陽イオン（陽子）を生成する。イオン

交換膜は、正極から負極への陽子の移動を容易にする。陽子の案内に加え、膜は、酸素含有オキシダントの流れから水素含有燃料の流れを分離する。負極電気触媒層において、酸素は膜を横断した陽子と反応し、反応生成物として水を生成する。水素／酸素燃料電池における正極及び負極の反応を以下の式に示す。



典型的な燃料電池において、MEAは二つの導電性流動体の流れの領域プレート又は分離プレートの間に配置される。流動体の流れの領域プレートは、主要な

平面の少なくとも一つに形成された少なくとも一つの流れの通路を有する。流れの通路は、燃料及びオキシダントをそれぞれの電極に、つまり、燃料側は正極に、オキシダント側は負極に向ける。流動体の流れの領域プレートは、電流収集体として作用し、電極の支持を行い、正極及び負極の表面への燃料及びオキシダントのためのアクセス溝を形成し、電池の作動の間に生成された水のような反応生成物を除去するための溝を形成する。分離プレートは、典型的には、表面に流れの通路が形成されないが、正極及び負極電気触媒への燃料及びオキシダントのためのアクセス通路を形成する隣接材料層と組み合わせて使用され、反応生成物を除去するための通路を形成する。固体ポリマー燃料電池のための好適な作動温度範囲は典型的には50から120℃である。

組立品全体の出力を増加させるために、二つ以上の燃料電池が共に連続して電気接続可能である。連続した配列において、ある流動体の流れの領域又は分離プレートの一方の側は一つの電池のための正極プレートとして機能し、流動体の流れの領域又は分離プレートの他方の側は隣接する電池のための負極プレートとして機能し得る。そのような多燃料電池配列は燃料電池堆積体と言及され、通常締

結ロッドと端部プレートとにより組み立てられた状態に共に保持される。堆積体は、典型的には、(実質純水素、メタノールリフォーマート又は天然ガスリフォーマート、又は直接メタノール燃料電池内のメタノールを含有する流れのような)流動体燃料の流れ及び(実質純酸素、酸素含有空気又は窒素のようなキャリアガス中の酸素のような)流動体オキシダントの流れを個々の燃料電池反応体の流れの通路に向けるための入口穴及びマニホールドを有する。更に堆積体は、共通して、作動中に燃料電池が発生した熱を吸収するために、典型的には水である冷媒流動体の流れを堆積体内の内部通路に向けるための入口穴及びマニホールドを有する。更に堆積体は、典型的には、劣化した反応体の流れ、水のような反応生成物を排出するための排気マニホールド及び出口穴と、堆積体から出る冷媒の流れのための排気マニホールド及び出口穴とを有する。電力発生装置において、様々な燃料、オキシダント及び冷媒管がこれらの流動体の流れを燃料電池堆積体に搬送すると共にそこから搬送する。

(一つ以上の負荷要素を有する) 電氣的な負荷が二つの電極を接続する電気回路内に配置されるとき、燃料及びオキシダントは負荷の影響を受けた電流に正比例して消費され、それは負荷の抵抗により変化する。

固体ポリマー燃料電池は、典型的には、例えばD u p o n t から商品名N F I O N及び商品名X U S 1 3 2 0 4 . 1 0で販売されているもののようなペルフルオロスルホン酸イオン交換膜を使用する。そのような膜を使用するとき、燃料及びオキシダントの反応体の流れは、固体ポリマー燃料電池に導入される前に、典型的には湿らされ、その結果、イオン交換膜を介して陽子が搬送されるのが容易にされると共に、各電池の正極と負極とを分離する膜が乾燥する（及び損傷を受ける）のが回避される。

燃料電池堆積体から出るそれぞれの反応体の流れは一般に水を含む。正極からの出口の燃料の流れは、一般に、流れを湿らせるために加えられた水と負極から膜を介して引かれた生成水とを含む。負極からの出口のオキシダントの流れは、一般に、流れを湿らせるために加えられた水と負極において生成された生成水とを含む。

例えば動力装置としての適用例のような幾つかの燃料電池の適用例において、コア温度が水の凝固温度よりも低い固体ポリマー電解質燃料電池堆積体の作動を開始することが必要である、又は望まれる。ここで使用されるように、水の凝固温度は自由水の凝固温度、つまり、1気圧で0℃を意味する。この点に関し、外部の源部を使用して燃料電池堆積体を最初に加熱する必要なく、燃料電池堆積体の作動が水の凝固温度よりも低い温度で開始されると好都合であると共にシステムのハードウェアが簡略化される。

発明の開示

水の凝固温度よりも低い温度から燃料電池電力発生装置の作動を開始するための方法及び装置が提供される。更に、燃料電池電力発生装置の作動を停止し、次いで水の凝固温度よりも低い温度から燃料電池電力発生装置の作動を開始するための方法及び装置が提供される。

水の凝固温度よりも低い温度から燃料電池電力発生装置の作動を開始する方法

において、電力発生装置は、外部電気回路に電流を供給するために外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体を有する。燃料電池堆積体は少なくとも一つの燃料電池を有し、少なくとも一つの燃料電池は、正極と、負極と、それらの間に挿入された水透過性イオン交換膜とを備えた膜電極組立品を有する。膜電極組立品の少なくとも一部の温度は水の凝固温度よりも低い。装置は更に燃料

反応体の流れとオキシダント反応体の流れとを有し、それぞれの反応体の流れは燃料電池堆積体まで流れることが可能である。この方法は、膜電極組立品の一部の温度が水の凝固温度を超過するように燃料電池堆積体から外部電気回路に電流を供給する工程を含む。

好適な方法において、燃料電池堆積体から外部電気回路に電流を供給する工程には、回路の有効抵抗を減少させることが含まれる。外部電気回路の有効抵抗を減少させると、燃料電池堆積体により供給される電流が増加する。外部電気回路の有効抵抗は、例えば回路内に並列に一つ以上の負荷を接続すること、又は回路に接続されたパルス幅変更装置のデューティーサイクルを変更することにより減少せしめられる。この方法の一実施形態において、外部電気回路の有効抵抗は、燃料電池堆積体が所定の期間だけ有効に短絡されるように減少可能である。典型的には、例えば燃料電池堆積体により供給される電流を徐々に又はステップ状に増加する、パルス電流を供給する、初期値から電流を減少させる、又は変動電流を供給するような任意の好適な電流-時間曲線を使用可能である。この方法の典型的な実施形態において、燃料電池堆積体から外部電気回路に電流を供給する工程には、反応体の流れの少なくとも一つの流れの割合を増加させることが含まれる。燃料電池堆積体が外部電気回路に多くの電流を供給すると、多くの反応体が消費される。典型的には反応体の流れの割合は、外部電気回路により要求される電流に適合するのに常に十分であるように、かつ、燃料電池のいずれの反応体もが空にならないように調節される。一実施形態において、外部電気回路は、例えば抵抗器のような、燃料電池堆積体の少なくとも一部を加熱するための電気加熱手段を有し、それゆえ、好適な方法において、燃料電池堆積体は、燃料電池堆積体の作動温度を上昇させるための電気加熱手段に電流を供給する。電気加熱手段

は、直接的又

は間接的に堆積体を加熱する。更なる実施形態において、バッテリーが電気加熱手段に対して電流を供給する。

この方法の他の実施形態において、電力発生装置は、燃料電池堆積体と熱接触して流ることが可能な冷媒流動体の流れを有し、電気加熱手段は、冷媒流動体の流れを加熱して堆積体の温度を上昇させるために使用される。冷媒流動体の流れは水、あるいは水の凝固温度で凝固しない液体又は溶液であることが可能である。更なる実施形態において、電気加熱手段は、導電性材料により形成された少なくとも一つの管を有し、少なくとも一つの管は、電力発生装置内の少なくとも一つの反応体の流れ、又は好適には冷媒の流れを搬送する。電力発生装置が水を含む冷媒流動体の流れを有すると共に、堆積体が冷媒の流れを流すための少なくとも一つの通路を有する場合、少なくとも一つの通路は、好適には、その少なくとも一つの通路内で凝固して膨張する水を収容するために付設された迎合手段を有する。

燃料電池電力発生装置の作動を停止し次いで水の凝固温度よりも低い温度から装置の作動を開始する方法において、電力発生装置は、外部電気回路に電流を供給するために外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体を有する。堆積体は少なくとも一つの燃料電池を有し、少なくとも一つの燃料電池は、正極と、負極と、それらの間に挿入された水透過性イオン交換膜とを備えた膜電極組立品を有する。この装置は燃料反応体の流れとオキシダント反応体の流れとを有し、それぞれの反応体の流れは燃料電池堆積体まで流ることが可能である。この方法は、

- (a) 燃料電池堆積体から外部電気回路への電流供給を遮断する工程と、
- (b) 膜電極組立品の少なくとも一部の温度を水の凝固温度より

下まで低下させる工程と、

(c) 膜電極組立品の少なくとも一部の温度が水の凝固温度よりも低い燃料電池堆積体から外部電気回路に対して、膜電極組立品の少なくとも一部の温度が水の凝固温度を超過するように電流供給を開始する工程とを含む。

好適な方法において、燃料電池堆積体から外部電気回路への電流供給を遮断する工程には、回路の抵抗を増加させることが含まれる。この工程の一実施形態においては、外部電気回路の接続が分離される。この方法の典型的な実施形態において、燃料電池堆積体から外部電気回路への電流供給を遮断する工程には、反応体の流れの少なくとも一つの流れの割合を減少させることが含まれる。

燃料電池堆積体が、燃料反応体の流れの入口と、燃料反応体の流れの出口と、燃料反応体の流れの入口と燃料反応体の流れの出口とを連通した燃料反応体の流れの通路と、オキシダント反応体の流れの入口と、オキシダント反応体の流れの出口と、オキシダント反応体の流れの入口とオキシダント反応体の流れの出口とを連通したオキシダント反応体の流れの通路とを具備する場合、この方法は好適には工程（a）と工程（b）との間に付加的な工程を含む。この付加的な工程には、反応体の流れの通路の少なくとも一つ、好適には両方から水をパージすることが含まれる。好適には、水は通路を通じてガスの流れを循環させることにより少なくとも一つの反応体の通路からパージされる。

燃料堆積体は水を含む冷媒の流れを流すための通路を有し、この方法は好適には工程（a）と工程（b）との間に付加的な工程を含む。この付加的な工程には、冷媒の流れの通路から水がパージされることが含まれる。好適には水は通路を通じてガスの流れを循環させることにより冷媒の通路からパージされる。

耐凝固燃料電池電力発生装置は、外部電気回路に電流を供給するために外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体を具備する。堆積体は少なくとも一つの燃料電池を有し、この少なくとも一つの燃料電池が、正極と、負極と、これらの間に挿入された水透過性イオン交換膜とを備えた膜電極組立品を有する。堆積体は水を含む冷媒の流れを流すための少なくとも一つの通路を有し、その少なくとも一つの通路内には、この少なくとも一つの通路内の凝固して膨張する水を収容するための迎合手段が配置される。燃料反応体の流れとオキシダント反応体の流れとは、それぞれ、燃料電池堆積体まで流ることが可能である。堆積体が、燃料反応体の流れの入口と、燃料反応体の流れの出口と、燃料反応体の流れの入口と燃料反応体の流れの出口とを連通した燃料反応体の流れの通路と、オキシダント反

応体の流れの入口と、オキシダント反応体の流れの出口と、オキシダント反応体の流れの入口とオキシダント反応体の流れの出口とを連通したオキシダント反応体の流れの通路とを具備する場合、耐凝固装置が、反応体の流れの通路の少なくとも一つから水をバージするための水バージ手段を具備する。例えば、水バージ手段が、反応体の流れの通路の少なくとも一つを通じてガスの流れを循環させるためのポンプ、又は圧縮されたバージガス供給装置を具備する。

他の耐凝固燃料電池電力発生装置は、外部電気回路に電流を供給するために外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体を具備する。堆積体が少なくとも一つの燃料電池を有し、この少なくとも一つの燃料電池が、正極と、負極と、これらの間に挿入された水透過性イオン交換膜とを備えた膜電極組立品を有する。この装置は流動体の流れを燃料電池堆積体に流すための少なくとも一つの管を有し、この管は導電性材料により形成され、外部電気回路はこの管を有する。この装置において、好適には流動体の流れは冷媒の流れである。

図面の簡単な説明

図1は二つの流動体の流れ領域プレートの上に膜電極組立品が挿入された典型的な固体ポリマー電気化学燃料電池の分解側面図である。

図2は電気化学燃料電池堆積体の切り欠き斜視図である。

図3は燃料電池電力発生装置の略図である。

図4は10個の電池堆積体についてコア温度が -11°C で堆積体が平衡状態にされた後に作動が開始された燃料電池堆積体電圧と時間(分)との関係(プロットA)と燃料電池堆積体コア温度と時間(分)との関係(プロットB)とを示したグラフである。

図5は4個の電池堆積体についてコア温度が -19°C で堆積体を作動が開始された燃料電池堆積体電圧と時間(分)との関係(プロットC)と燃料電池堆積体コア温度と時間(分)との関係(プロットD)とを示したグラフである。

図6は4個の電池堆積体についてコア温度が -23°C で堆積体を作動が開始された燃料電池堆積体電圧と時間(分)との関係(プロットE)と燃料電池堆積体コア温度と時間(分)との関係(プロットF)とを示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本方法において、燃料及びオキシダント反応体のガスの流れは燃料電池堆積体内で循環され、電流は堆積体により供給され、堆積体コア温度は水の凝固温度よりも低い。ここで使用されるように、堆積体コア温度は、堆積体を構成する燃料電池の少なくとも一つの膜電極組立品内の電気触媒に隣接する膜の少なくとも一部の温度が水の凝固温度のより低い時には、水の凝固温度よりも低い。

この方法において、堆積体の作動が開始される時、発熱燃料電池反応により発生される熱と燃料電池堆積体内の抵抗損によりもたら

された内部の抵抗性加熱は、堆積体コア温度を水の凝固温度よりも上昇させるのに貢献する。

本発明の方法において、堆積体内におけるマニホールド及び個々の燃料電池反応体の流れの通路を含む反応体の通路は、堆積体温度が水の凝固温度より下まで低下する前に、本質的に乾燥したガスの流れにより浄化される。好適には、窒素のような燃料電池内で反応しないガスが使用される。

発見されたこととして、主要な水担持堆積体マニホールド通水管内に圧縮可能な装置を組み込むと、燃料電池堆積体内に膨張した凝固した水が収容される。適切な圧縮可能な装置は、例えば閉鎖された小室発泡体インサート、圧縮可能な流動体を含むシールされた管状の可撓性のクッション、又は凝固する水によりインサートが圧縮される時に（通水管内に配置されたインサートの部分から）押し退けられる流動体を含む可撓性のインサートを含む。例えばスプリング機構又は空気圧式又は水圧式ピストンのような迎合的なスプリング圧縮機構もまた、流動体の流れ領域のプレート溝内の凝固する水の膨張を収容し、その結果、流れ領域のプレート及び隣接する構造体に対する損傷が阻止される。

図1は典型的な燃料電池10を示す。燃料電池10は、正極の流れ領域プレート14と負極の流れ領域プレート16との間に挿入された膜電極組立品12を有する。膜電極組立品12は、二つの電極、つまり、正極21と負極22との間に挿入されたイオン交換膜20からなる。従来の燃料電池において、正極21及び負極22は、それぞれ例えばカーボンファイバ紙又はカーボンクロスのような、

多孔性の導電性シート材料23及び24の基体を有する。そのような基体は、各電極を電気化学的に活性化するために膜20との界面において一方の表面上に配置された薄い電気触媒層25及び26を

有する。

更に図1に示すように、正極の流れ領域プレート14は、正極21に面する表面に刻まれるか、成形された少なくとも一つの燃料流れ溝14aを有する。同様に、負極分離プレート16は、負極22に面する表面に刻まれるか、成形された少なくとも一つのオキシダント流れ溝16aを有する。電極21及び22の協働表面に接して組み立てられる時、溝14a及び16aは、それぞれ燃料及びオキシダントのための反応体の流れの領域の通路を形成する。流れの領域プレートは導電性である。

図2において、燃料電池堆積体100は複数の燃料電池組立品を有し、その連続体を図2において111で示す。各燃料電池組立品は、一对の流動体の流れの領域プレート114、116の間に挿入された膜電極組立品112を有する。燃料電池堆積体100は、更に第一の端部プレート130と第二の端部プレート140とを有する。

プレート130は堆積体に対してそれぞれ流動体燃料、オキシダント及び冷媒の流れを導入するための流動体入口穴132、134、136を有する。プレート140は堆積体からそれぞれ流動体燃料、オキシダント及び冷媒の流れを排出するための流動体出口穴142、144、146を有する。流動体出口穴は、堆積体内の通路を介して対応する流動体入口穴まで連通している。

燃料電池組立品には内部に一連の開口が形成され、その開口は隣接する組立品の開口と協働して堆積体100内に流動体マニホールド152、154、156、162、164、166を形成する。燃料入口穴132を介して堆積体内に入る燃料の流れは、マニホールド152を介して個々の燃料の流れ領域プレートに向けられる。燃料の流れ領域プレートの溝を通過した後、燃料の流れは、マニホールド

162内に集められ、燃料出口穴142を介して堆積体から排出される。同様に

、オキシダント入口穴134を介して堆積体内に入るオキシダントの流れは、マニホールド154を介して個々のオキシダントの流れ領域プレートに向けられる。オキシダントの流れ領域プレートの溝を通過した後、オキシダントの流れは、マニホールド164内に集められ、オキシダント出口穴144を介して堆積体から排出される。冷媒入口穴136を介して導入される（典型的には水である）流動体冷媒は、マニホールド156を介して堆積体100内の冷媒プレート組立品（図示せず）に向けられる。冷媒の流れは、マニホールド166内に集められ、冷媒出口穴146を介して堆積体から排出される。冷媒マニホールド156、166は、例えば閉鎖された小室発泡体の管状クッション又はインサートのような迎合的な手段（図示せず）を適合されて、凝固して膨張する水を収容する。

締結ロッド170は、組み立てられた状態において堆積体100を圧縮すると共に結合するために端部プレート130及び140の間に延びる。組み立てられた状態では、締結ナット172が締結ロッドの両端に配置され、ディスクスプリング174が締結ナット172と端部プレート130、140との間に挿入される。

図3は燃料電池堆積体210を有する燃料電池電力発生システム200の略図である。燃料電池堆積体210は、負又は正のバスプレート212、214を有し、それぞれに対し、可変負荷216を有する外部回路が閉鎖スイッチ218により電気接続可能である。このシステムは、燃料（水素）回路と、オキシダント（空気）回路と、冷媒水回路とを有する。反応体及び冷媒の流れは、図3に概略的に示す様々な管を介してシステム内で循環される。

水素供給部220は堆積体210に接続され、圧力は圧力調節機221により制御される。堆積体210から出る水素の流れ中の水

は、ノックドラム222内に集められ、それは開口バルブ223により排出可能である。未反応水素は、再循環ループ225内のポンプ224により堆積体210まで再循環される。空気供給部230は堆積体210に接続され、その圧力は圧力調節機231により制御される。堆積体210から出る空気の流れ中の水は貯蔵器232内に集められ、それは開口バルブ233により排出可能であり、空

気の流れはバルブ234を介してシステムから排出される。

冷媒水ループ240において、水はポンプ241により貯蔵器232から吸い上げられて堆積体210を介して循環される。水温は熱交換器242内で調節される。

浄化システム250は、燃料電池堆積体210内の水素及びオキシダント通路を低湿度の不活性ガスで浄化（パージ）するために使用される。浄化ガス供給部260から水素及び空気入口管261、262までのガス（乾燥水素）の流れは、バルブ263、264及び三方弁266、267により制御される。窒素圧は、圧力調節機265により制御される。

図4は、10個の電池堆積体についてコア温度が -11°C で堆積体が平衡状態にされた後に堆積体に対する燃料及びオキシダントの流れが元に戻された燃料電池堆積体電圧と時間（分）との関係（プロットA）と燃料電池堆積体コア温度と時間（分）との関係（プロットB）とを示したグラフである。

堆積体は以前に作動されていたものであるため、反応体の流れの通路は湿気のあるガスを含んでいた。水の凝固温度より下まで堆積体コア温度が低下する前、堆積体内の反応体及び冷媒水の通路は、それらを循環している乾燥圧縮エアにより浄化されていた。次いで堆積体コア温度は、堆積体を水の凝固温度よりも低い温度の周囲の環境にさらすことにより、水の凝固温度より下まで下げられる。こ

こに示す例の目的のために、典型的には堆積体は絶縁室内に配置され、室の壁を介して流動体及び電気が堆積体に対して接続された。液体窒素源からの低温の窒素ガスは室を通じて循環された。堆積体コア温度は、堆積体の中央の二つの燃料電池の間に配置された熱伝導性プレートに位置決めされた熱電対を使用して測定された。堆積体電圧、堆積体電流及び外気温度も監視された。

-11°C の堆積体コア温度で堆積体を通じて水素及び空気が循環され始めた時（時間＝0分）、開回路電圧は通常だった。負荷（360アンペア）がほぼ3分後に回路に接続され、その結果、堆積体コア温度は迅速に上昇し、電圧は減少したが徐々に回復した。堆積体の作動が開始されると、堆積体内における水素及び酸素の発熱反応と内部抵抗損による抵抗性の発熱とにより、堆積体コア温度が上

昇した。

図5は、4個の電池堆積体についてコア温度が -19°C で堆積体が作動が開始された燃料電池堆積体電圧と時間(分)との関係(プロットC)と燃料電池堆積体コア温度と時間(分)との関係(プロットD)とを示したグラフである。

堆積体コア温度が -19°C まで低下する前に堆積体が作動されていたため、堆積体内の反応体通路は循環している乾燥窒素により浄化されていた。冷媒水は冷媒通路内に残っていた。好適には浄化ガスは窒素のような不活性ガスである。水素及び空気の循環は負荷(50アンペア)が接続された状態で開始された。出力電圧が50アンペアに達する前に約2分が経過した。堆積体が約 30°C に達すると負荷が260アンペアまで増加され、次いで冷媒ポンプが作動された。堆積体内の一つの電池が適切に作動されなかった、つまり、通常の前平均電池電圧よりも低かった。

図6は、4個の電池堆積体についてコア温度が -23°C で堆積

体が作動が開始された燃料電池堆積体電圧と時間(分)との関係(プロットE)と燃料電池堆積体コア温度と時間(分)との関係(プロットF)とを示したグラフである。堆積体は以前に作動されていたが、この検査では、堆積体が冷却される前に燃料及びオキシダントの流れの通路は乾燥ガスにより浄化されておらず、冷媒通路は水を含んでいた。約4分の間、水素の流れは適切に流れ始めなかった。おそらく、水素の流れの通路が水又は氷により塞がれていたためである。開回路電圧は通常であった。4分後に50アンペアの負荷が適用され、堆積体は数秒で約45アンペアを生産した。次いで出力電流は約8秒で約15アンペアまで低下した。おそらく、生産された水から氷が形成されたためである。12秒後、堆積体コア温度は約 0°C であり、堆積体は着実に50アンペアを生産した。約28秒後(堆積体コア温度が 30°C より高くなり、冷媒流動体が循環しているとき)、負荷は250アンペアまで増加し、堆積体がこの負荷になる前に約14分が経過した。

低抵抗、高電流回路で堆積体の作動を開始するのではなく、外部回路により堆積体から要求された電流を徐々に又はステップ状に増加すること(つまり、外部

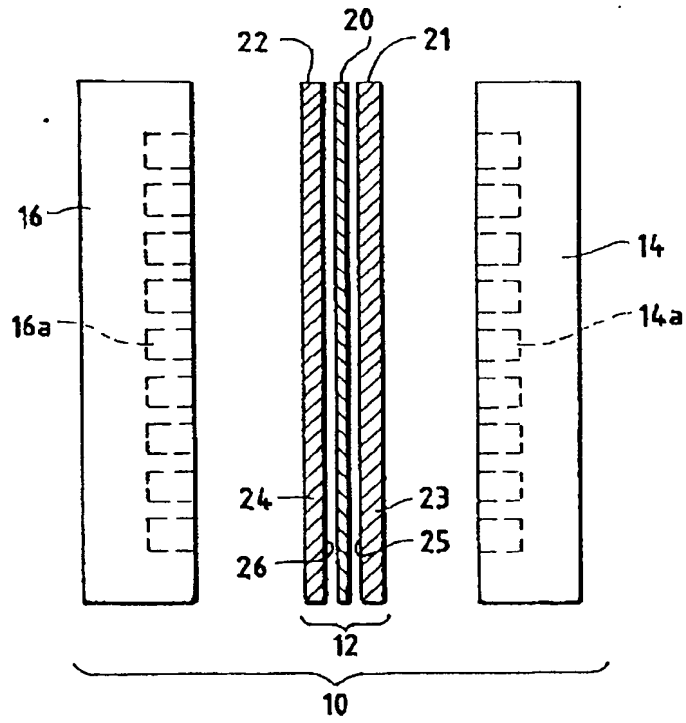
回路の抵抗を減少させること)が効果的であった。例えば、外部回路により要求される電流を堆積体が生産するために、減少幅を大きくして回路抵抗を減少可能である。制御システムにおいて、電池電圧が閾値を超過する時にのみ、燃料電池電圧は監視可能であり、外部回路抵抗は減少可能であった(堆積体により供給される電流は増加した)。

DupontのNAFION®及びDowの実験用膜(商品番号XUX 13204.10)のような膜電解質は、-20℃の温度であっても十分にイオンの伝導性であり、燃料電池内で電気化学反応可能であることがわかった。

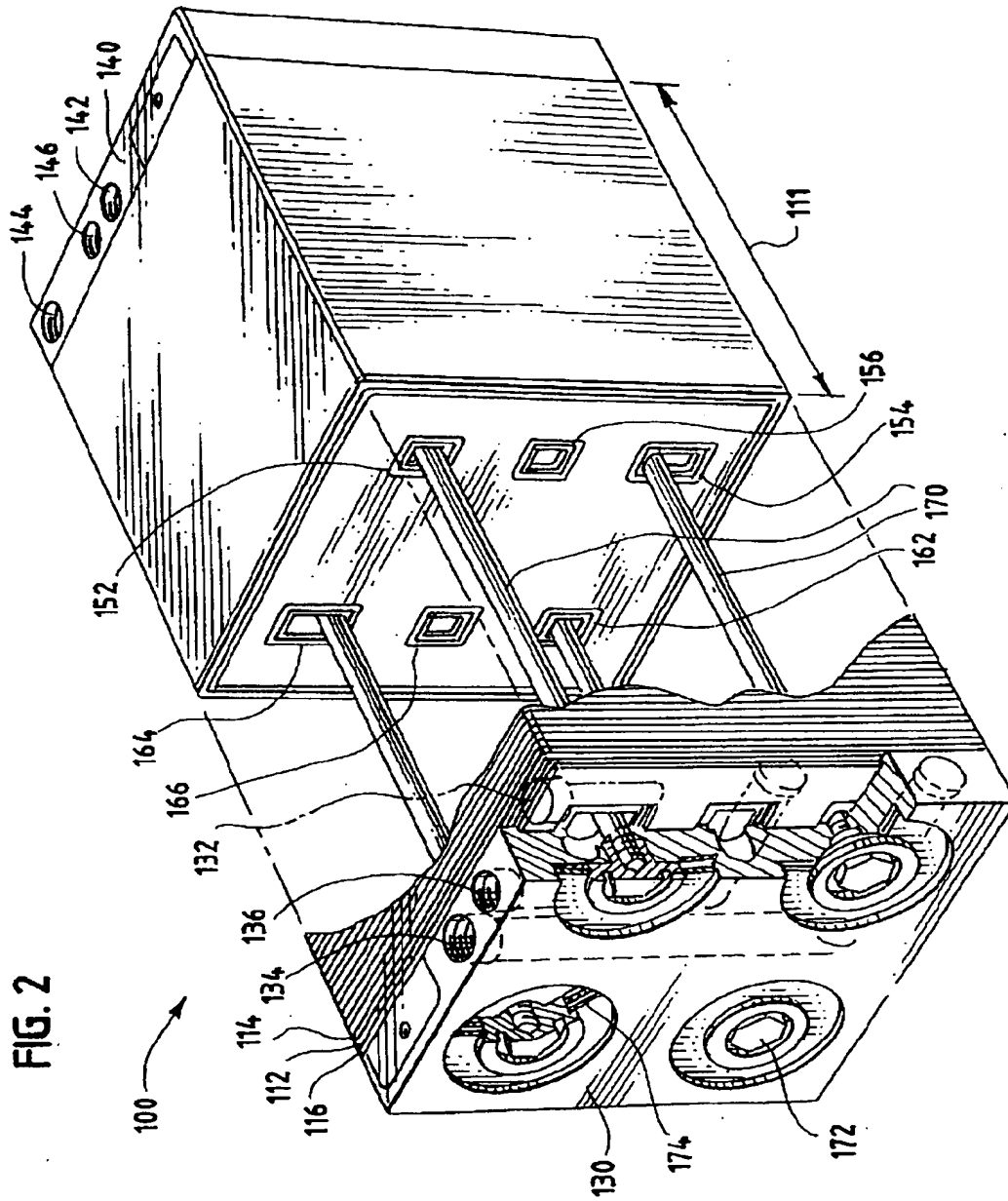
本発明の特有の要素、実施形態、適用例を示したが、理解すべきこととして、当然ながら本発明はそのようなものに限定されない。というのは、当業者にとって変更を加えることが可能だからである。それゆえ、請求の範囲はそのような変更もカバーしており、本発明の精神及び範囲内のこれらの特徴を組み込むものである。

【図1】

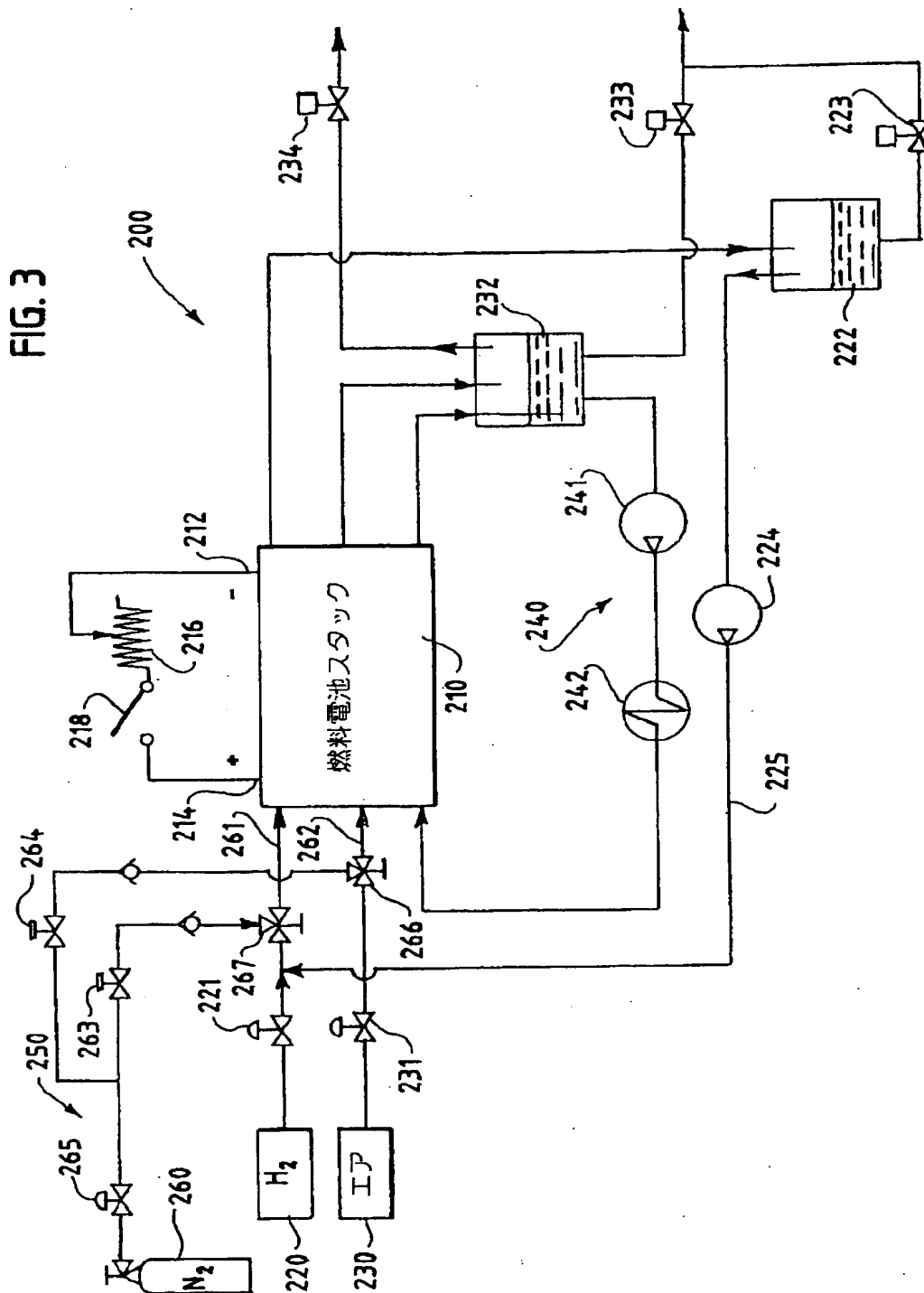
FIG. 1



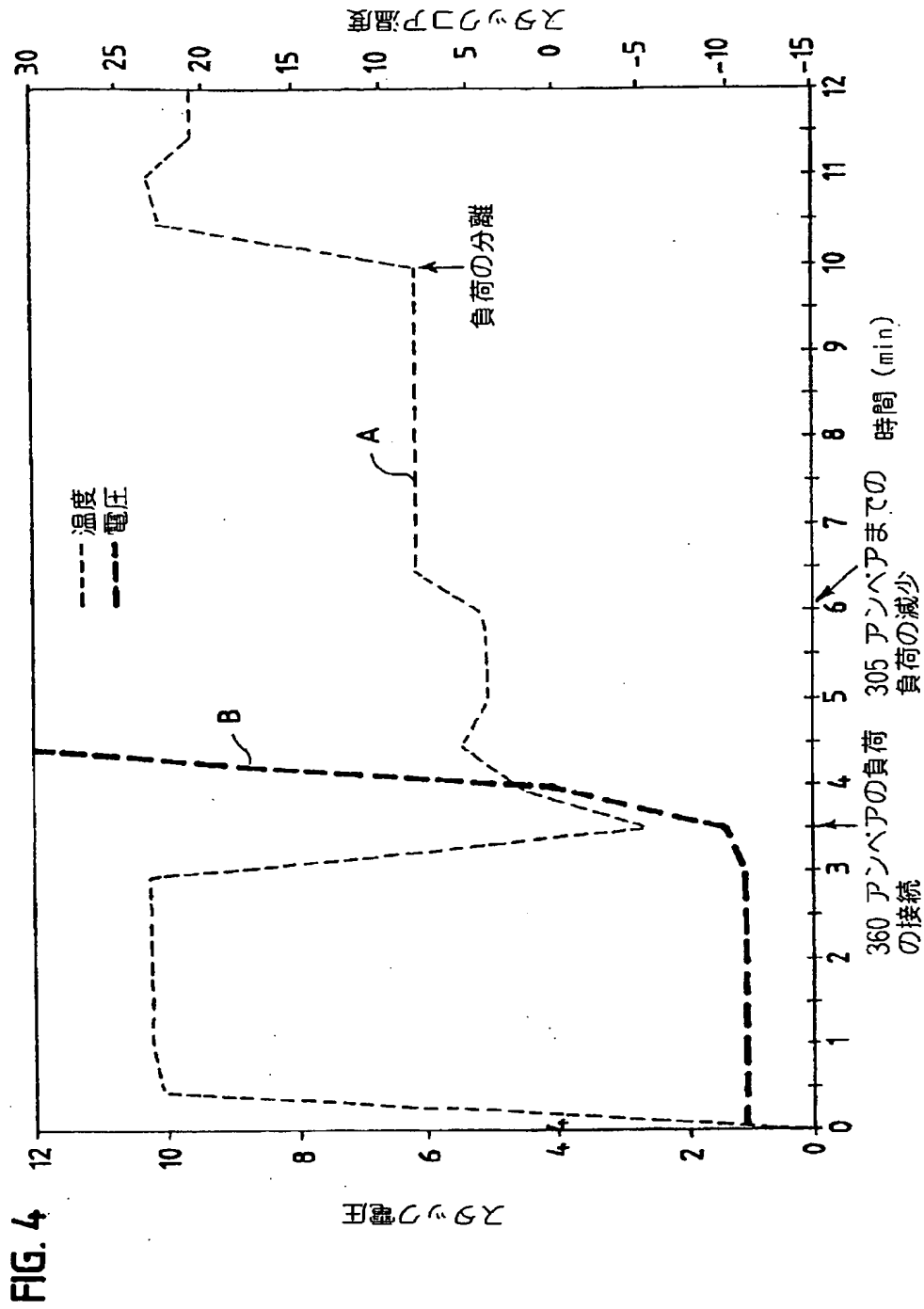
【図2】



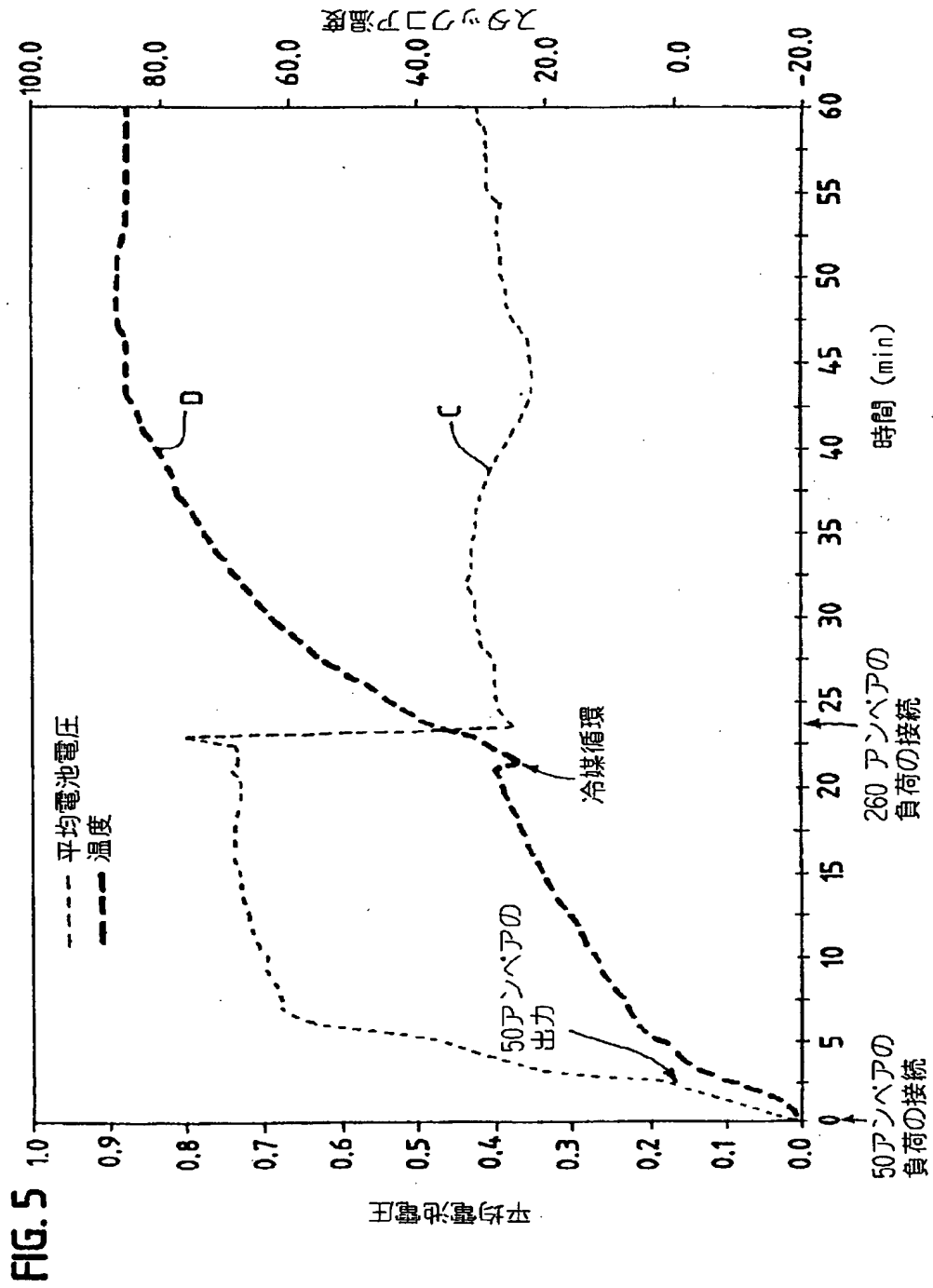
【図 3】



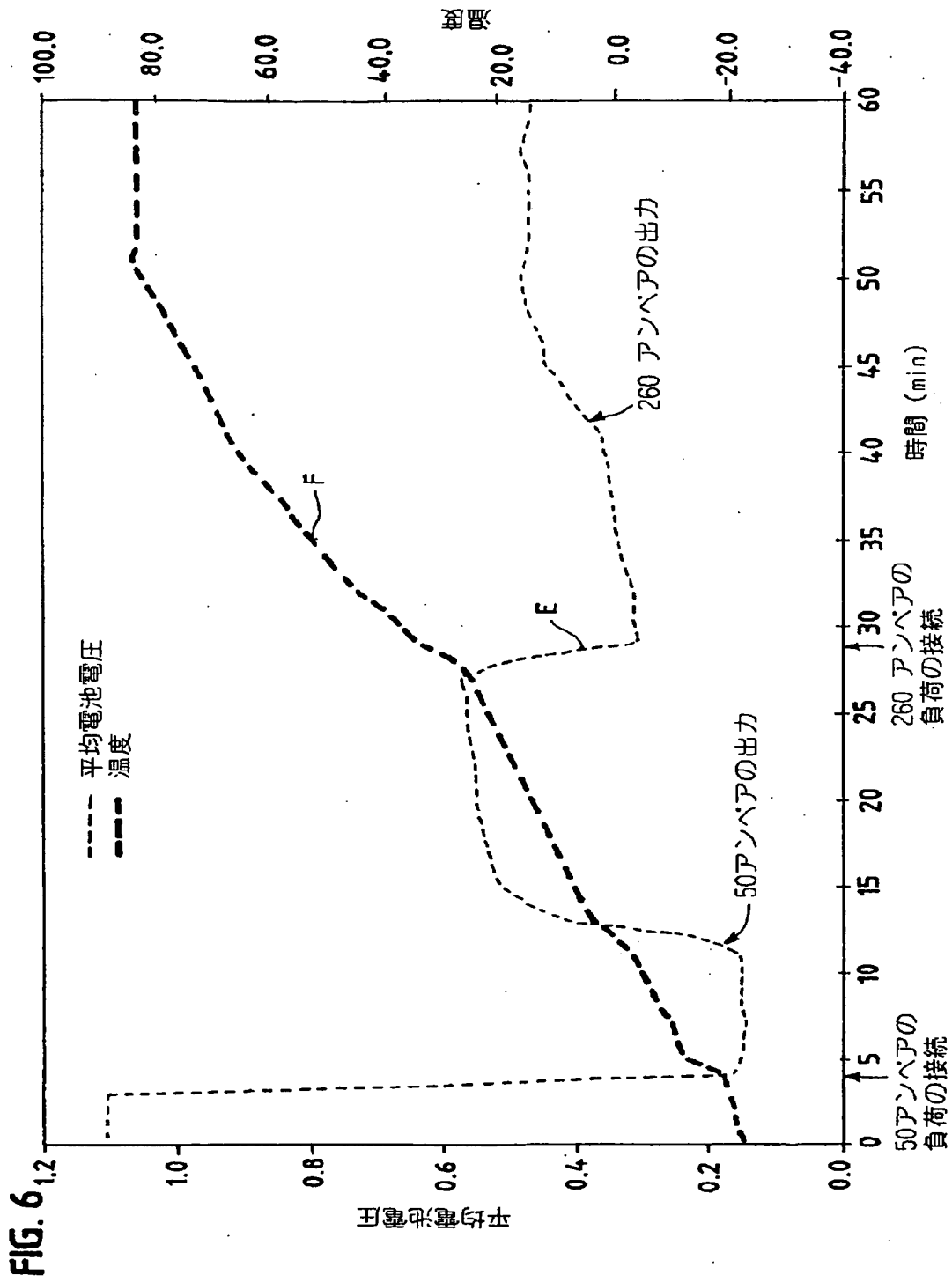
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年5月4日（1998. 5. 4）

【補正内容】

明細書

（一つ以上の負荷要素を有する）電気的な負荷が二つの電極を接続する電気回路内に配置されるとき、燃料及びオキシダントは負荷の影響を受けた電流に正比例して消費され、それは負荷の抵抗により変化する。

国際公開公報W095/18469は燃料電池のような電気化学装置の冷却、特に凝固を防止する方法及び装置を開示している。装置の温度が予め設定された下限より下に低下すると、付加的な負荷が電池に接続される。この負荷は、選択された下限より上に装置を維持するために電流と負荷が発生する熱とが電気化学装置を加熱するのに十分なものである。この公報は、固体ポリマー電解質燃料電池の凝固が特に問題となること、及び開示された方法がそのような燃料電池の凝固を阻止することを教示している。

固体ポリマー燃料電池は、典型的には、例えばD u p o n t から商品名N F I O N及び商品名X U S 13204. 10で販売されているもののようなペルフルオロスルホン酸イオン交換膜を使用する。そのような膜を使用するとき、燃料及びオキシダントの反応体の流れは、固体ポリマー燃料電池に導入される前に、典型的には湿らされ、その結果、イオン交換膜を介して陽子が搬送されるのが容易にされると共に、各電池の正極と負極とを分離する膜が乾燥する（及び損傷を受ける）のが回避される。

燃料電池堆積体から出るそれぞれの反応体の流れは一般に水を含む。正極からの出口の燃料の流れは、一般に、流れを湿らせるために加えられた水と負極から膜を介して引かれた生成水とを含む。負極からの出口のオキシダントの流れは、一般に、流れを湿らせるために加えられた水と負極において生成された生成水とを含む。

D u p o n t のN A F I O N®及びD o wの実験用膜（商品番号X U X 13204. 10）のような膜電解質は、-20℃の温度であっても十

分にイオンの的に伝導性であり、燃料電池内で電気化学反応可能であることがわかった。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年6月12日(1998.6.12)

【補正内容】

請求の範囲

1. 外部電気回路(216、218)に対して電流を供給するために前記外部電気回路に接続可能な燃料電池堆積体(100)を有する電力発生装置(200)の作動開始方法であって、前記堆積体が少なくとも一つの燃料電池(10)を具備し、前記少なくとも一つの燃料電池が、正極(21)と、負極(22)と、前記正極(21)と前記負極(22)との間に挿入された水透過性イオン交換膜(20)とを有する膜電極組立品(12)を具備し、前記膜電極組立品(12)の少なくとも一部の温度が水の凝固温度より低く、前記装置(200)が燃料反応体の流れとオキシダント反応体の流れとを有し、それぞれの反応体の流れは前記燃料電池堆積体(100)まで流れることが可能であり、

前記膜電極組立品(12)の少なくとも一部の温度が水の凝固温度を超過するように前記燃料電池堆積体(100)から前記外部電気回路(216、218)に電流を供給する工程を含む方法。

2. 前記外部電気回路(216、218)に電流を供給する工程に前記外部電気回路(216、218)の抵抗を減少させることが含まれる請求項1に記載の方法。

3. 前記外部電気回路(216、218)に電流を供給する工程に前記反応体の流れの少なくとも一方の流れの割合を増加することが含まれる請求項2に記載の方法。

4. 前記外部電気回路(216、218)が、前記燃料電池堆積体(100)の少なくとも一部を加熱する電氣的な加熱手段を具備する請求項1に記載の方法。

5. 前記電氣的な加熱手段が抵抗器(216)である請求項4に記載の方法。

6. 前記電氣的な加熱手段が導電性材料により形成された少なくとも一つの管を具備し、前記少なくとも一つの管が、前記装置(200)内の反応体の流れの一方を流す請求項4に記載の方法。

7. 電流がバッテリーから前記電氣的な加熱手段に対して供給される請求項4に記載の方法。

8. 前記装置(200)が、前記燃料電池堆積体(100)と熱接触して流れ得る冷媒流動体の流れを有する請求項1に記載の方法。

9. 前記外部電気回路(216、218)が前記冷媒流動体の流れを加熱する電氣的な加熱手段を有する請求項8に記載の方法。

10. 前記電氣的な加熱手段が抵抗器(216)である請求項9に記載の方法。

11. 前記電氣的な加熱手段が導電性材料により形成された少なくとも一つの管を具備し、前記少なくとも一つの管が、前記装置(200)内の冷媒流動体の流れを流す請求項9に記載の方法。

12. 電流がバッテリーから前記電氣的な加熱手段に対して供給される請求項11に記載の方法。

13. 前記燃料電池堆積体が、水を含む冷媒の流れを流すための少なくとも一つの通路(156、166)を具備し、前記少なくとも一つの通路が、前記少なくとも一つの通路内で凝固して膨張した水を収容するために付設された迎合手段を有する請求項1に記載の方法。

14. 前記外部電気回路(216、218)の抵抗は、前記少なくとも一つの燃料電池(10)の電圧が順次予め定められた値を超過すると割合を増して減少される請求項1に記載の方法。

15. 外部電気回路(216、218)に対して電流を供給するために前記外部電気回路(216、218)に接続可能な燃料電池

堆積体(100)を具備する電力発生装置(200)の作動の停止及び開始方法であって、前記堆積体(100)が少なくとも一つの燃料電池(10)を有し、前記少なくとも一つの燃料電池が、正極(21)と、負極(22)と、前記正極

(21)と前記負極(22)との間に挿入された水透過性イオン交換膜(20)とを備えた膜電極組立品(12)を有し、前記装置(200)が燃料反応体の流れとオキシダント反応体の流れとを有し、それぞれの反応体の流れは前記燃料電池堆積体(100)まで流れることが可能であり、

(a) 前記燃料電池堆積体(100)から前記外部電気回路(216、218)への電流供給を遮断する工程と、

(b) 前記膜電極組立品(12)の少なくとも一部の温度を水の凝固温度より下まで低下させる工程と、

(c) 前記膜電極組立品(12)の少なくとも一部の温度が水の凝固温度よりも低い前記燃料電池堆積体(100)から前記外部電気回路(216、218)に対して、前記膜電極組立品(12)の少なくとも一部の温度が水の凝固温度を超過するように電流供給を開始する工程と、

(d) 前記工程(a)から(c)を繰り返す工程とを含む方法。

16. 前記工程(a)に前記外部電気回路(216、218)の抵抗を増加させることが含まれる請求項15に記載の方法。

17. 前記工程(a)に前記外部電気回路(216、218)の接続を分離することが含まれる請求項15に記載の方法。

18. 前記工程(a)に前記反応体の流れの少なくとも一方の流れの割合を減少させることが含まれる請求項2に記載の方法。

19. 前記燃料電池堆積体が、燃料反応体の流れの入口(132)と、燃料反応体の流れの出口(142)と、前記燃料反応体の流れの入口(132)と前記燃料反応体の流れの出口(142)とを

連通した燃料反応体の流れの通路(152、162)と、オキシダント反応体の流れの入口(134)と、オキシダント反応体の流れの出口(144)と、前記オキシダント反応体の流れの入口(134)と前記オキシダント反応体の流れの出口(144)とを連通したオキシダント反応体の流れの通路(154、164)とを具備し、

前記反応体の流れの通路(152、154、162、164)の少なくとも一

つから水をパージする工程を前記工程 (a) と前記工程 (b) との間に含む請求項 15 に記載の方法。

20. 前記反応体の流れの通路 (152、154、162、164) の少なくとも一つを通じてガスの流れを循環させることにより水は前記反応体の流れの通路 (152、154、162、164) の少なくとも一つからパージされる請求項 19 に記載の方法。

21. 前記燃料電池堆積体 (100) が、水を含む冷媒の流れを流すための通路 (156、166) を具備し、

前記冷媒の流れの通路 (156、166) から水をパージする工程を前記工程 (a) と前記工程 (b) との間に含む請求項 15 に記載の方法。

22. 前記冷媒の流れの通路 (156、166) を通じてガスの流れを循環させることにより水が前記冷媒の流れの通路 (156、166) からパージされる請求項 21 に記載の方法。

23. 外部電気回路 (216、218) に電流を供給するために前記外部電気回路 (216、218) に接続可能な燃料電池堆積体 (100) を具備し、前記堆積体 (100) が少なくとも一つの燃料電池を有し、前記少なくとも一つの燃料電池が、正極 (21) と、負極 (22) と、前記正極 (21) と前記負極 (22) との間に挿入された水透過性イオン交換膜 (20) とを備えた膜電極組立品

(12) を有し、前記堆積体 (100) が水を含む冷媒の流れを流すための少なくとも一つの通路 (156、166) を有し、前記少なくとも一つの通路 (156、166) 内には、前記少なくとも一つの通路 (156、166) 内の凝固して膨張する水を収容するための迎合膨張装置が配置され、更に

燃料反応体の流れとオキシダント反応体の流れとを具備し、それぞれの反応体の流れは前記燃料電池堆積体 (100) まで流れることが可能である、耐凝固燃料電池電力発生装置 (200)。

24. 前記堆積体 (100) が、

燃料反応体の流れの入口 (132) と、燃料反応体の流れの出口 (142) と、前記燃料反応体の流れの入口 (132) と前記燃料反応体の流れの出口 (14

2) とを連通した燃料反応体の流れの通路 (152、162) と、オキシダント反応体の流れの入口 (134) と、オキシダント反応体の流れの出口 (144) と、前記オキシダント反応体の流れの入口 (134) と前記オキシダント反応体の流れの出口 (144) とを連通したオキシダント反応体の流れの通路 (154、164) とを具備し、前記装置 (200) が、

前記反応体の流れの通路 (152、154、162、164) の少なくとも一つから水をパージするための水パージ手段 (250) を具備する請求項23に記載の装置。

25. 前記水パージ手段 (250) が、前記反応体の流れの通路 (152、154、162、164) の少なくとも一つを通じてガスの流れを循環させるための圧縮された装置を具備する請求項24に記載の装置。

26. 外部電気回路 (216、218) に電流を供給するために前記外部電気回路 (216、218) に接続可能な燃料電池堆積体 (100) を具備し、前記堆積体 (100) が少なくとも一つの燃

料電池 (10) を具備し、前記少なくとも一つの燃料電池 (10) が、正極 (21) と、負極 (22) と、前記正極 (21) と前記負極 (22) との間に挿入された水透過性イオン交換膜 (20) とを備えた膜電極組立品 (12) を有し、更に

前記燃料電池堆積体 (100) に流動体の流れを流すために導電性材料から形成された少なくとも一つの管を具備し、前記外部電気回路 (216、218) が前記管を有する、耐久凝固燃料電池電力発生装置 (200)。

27. 前記流動体の流れが冷媒の流れである請求項26に記載の装置。

28. 前記膜電極組立品 (12) の少なくとも一部の温度が -11°C である請求項1に記載の方法。

29. 前記膜電極組立品 (12) の少なくとも一部の温度が -19°C である請求項1に記載の方法。

30. 前記膜電極組立品 (12) の少なくとも一部の温度が -23°C である請求項1に記載の方法。

31. 前記膜電極組立品(12)の少なくとも一部の温度が -11°C まで低下せしめられる請求項15に記載の方法。

32. 前記膜電極組立品(12)の少なくとも一部の温度が -19°C まで低下せしめられる請求項15に記載の方法。

33. 前記膜電極組立品(12)の少なくとも一部の温度が -23°C まで低下せしめられる請求項15に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CA 97/00396

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M8/04 H01M8/10 | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 95 18469 A (NESTE OY ;SPIERS DAVID JOHN (GB); LEPPAENEN JYRKI RAINER (FI)) 6 July 1995 | 1-5, 14 |
| Y | | 6, 7, 15-22 |
| A | see page 1, line 12-28 see page 2, line 11-17 see page 3, line 8-10 see page 4, line 17-27 see figure 1 | 8-13, 23-27 |
| Y | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 201 (E-419), 15 July 1986 & JP 61 045569 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 5 March 1986, see abstract --- | 4-7, 15-22, 26, 27 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 6 August 1997 | | 01.09.97 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Engl. H |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/CA 97/00396

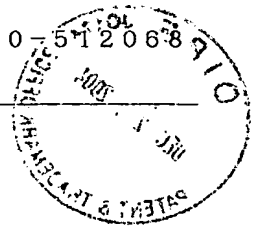
| C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 298 (E-361), 26 November 1985 & JP 60 138855 A (TOSHIBA KK), 23 July 1985, see abstract | 4-7, 26, 27 |
| A | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 181 (E-261), 21 August 1984 & JP 59 073854 A (TOSHIBA KK), 26 April 1984, see abstract | 1-27 |
| A | --- GB 1 296 831 A (ENERGY CONVERSION LIMITED) 22 November 1972 see the whole document | 19, 21, 24 |
| A | --- US 5 200 278 A (WATKINS DAVID S ET AL) 6 April 1993 see the whole document | 1-27 |
| A | --- US 3 507 702 A (SANDERSON ROBERT A) 21 April 1970 see column 2, line 18-21 see column 6, line 28-42 ----- | 1-27 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 97/00396

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| WO 9518469 A | 06-07-95 | FI 935936 A NO 962685 A SE 9602462 A | 01-07-95 25-06-96 09-08-96 |
| GB 1296831 A | 22-11-72 | NONE | |
| US 5200278 A | 06-04-93 | NONE | |
| US 3507702 A | 21-04-70 | CH 492311 A DE 1671963 A FR 1583419 A GB 1200022 A SE 354945 B | 15-06-70 09-03-72 31-10-69 29-07-70 26-03-73 |



フロントページの続き

(72)発明者 ボウ, エリック ジー,
カナダ国, ブリティッシュ コロンビア
ブイ6エル 2ティー3, バンクーバー,
トラッチ ストリート 3283